

X線吸収分光法を用いたイオン伝導型固体電解質スイッチの解析 XAS analysis on an ionic conductive switch with solid electrolyte

今井 英人^a, 伴野 直樹^b, 松本 匡史^a, 宮崎 孝^a, 藤枝 信次^a
Hideto Imai^a, Naoki Banno^b, Masashi Matsumoto^a, Takashi Miyazaki^a, and Shinji Fujieda^a

^a 日本電気 (株) ナノエレクトロニクス研究所,

^b 日本電気 (株) デバイスプラットフォーム研究所

^aNano Electronics Res. Labs. NEC Corporation, ^b Device Platform Res. Labs. NEC Corporation

Cu をイオン源、Ta₂O₅ を固体電解質とするイオン伝導型固体電解質スイッチの性能保持特性を決定する要因を明らかにするため、X線吸収分光法を用いて固体電解質中の Cu イオンの局所構造・電子状態を調べた。Cu イオンは、+1 の価数で Ta₂O₅ 中の Ta-O ネットワークを形成する酸素と 2 配位程度でゆるく結合していることが明らかになった。

キーワード： イオン伝導型固体電解質スイッチ、X線吸収分光法

背景と研究目的：

半導体不揮発メモリの更なる高集積化を目的に、従来のフラッシュメモリを代表とする電荷蓄積型に替わる抵抗変化型のデバイスの研究開発が進められている。また、回路設計の柔軟性に利点があり近年活用の増大しつつあるプログラマブル・ロジックLSIでは、揮発性で面積の大きいSRAMに替わる不揮発性で微細なスイッチの導入が望まれている。Cuなどの固体電解質への溶解・析出過程を利用した固体電解質を用いたイオン伝導型素子(スイッチ・メモリ)は、これらの将来デバイスの要請に答える高いポテンシャルを持つことから、ITRS(国際半導体技術ロードマップ)のERD(新探索デバイス)にも含められ、開発の促進が期待されている。この中で、Ta₂O₅ (固体電解質) とCu (イオン源) を組み合わせたイオン伝導型固体電解質スイッチは、オンオフ状態の保持特性に優れることで注目を集めている。しかし、本格的な実用化には、Cuの溶解・析出の繰り返しに対する性能保持特性などの信頼性を確立する必要がある。

本課題では、Ta₂O₅ (固体電解質) をCu (イオン源) とPtの二つの電極で挟んだ2端子構造を持ち、正/負電圧の印加によりCuの微細フィラメントがTa₂O₅中に生成/解消されることで、大きな抵抗変化(スイッチオン・オフ)を示すことを特徴とするイオン伝導型固体電解質スイッチを検討する。X線吸収分光法を用いることで、固体電解質であるTa₂O₅の中でCuがどのような状態にある明らかにし、オンオフ保持特性向上の要因を特定することを目的とする。

実験：

Si 基板上に Pt 下部電極、Ta₂O₅ 固体電解質層、Cu 上部電極を形成したのち、アニール処理を行なうことにより Cu イオンを固体電解質層中に拡散させたサンプルを準備し、固体電解質中に拡散した Cu の局所構造を X線吸収分光法により調べた。X線吸収分光法の測定は、SPring-8 BL14B2 において、蛍光法、および転換電子収量法を用いて実施した。

結果および考察：

Fig.1(a) に Ta₂O₅ 固体電解質中に拡散した Cu の Cu-K XANES スペクトルを示す。吸収端の立ち上がりは、Cu₂O と近いエネルギーにあり、固体電解質中に拡散した Cu は、ほぼ +1 価の状態が存在していると考えられる。動径分布関数(Fig.1 (b))からわかるように、Cu-O 原子間距離は、Cu₂O とほぼ同じ 2.0 Å 程度であるが、配位数は Cu₂O の 4 配位に比べて少なく、やく 2 程度である。以上の結果から、Ta₂O₅ 中に拡散した Cu は、ほぼ 1 価の状態、周囲の酸素、すなわち、Ta₂O₅ マトリックス中の酸素と弱く結合していると考えられる。

現在、Ta₂O₅ マトリックスの構造状態と Cu の局所構造の相関について解析を進めている。

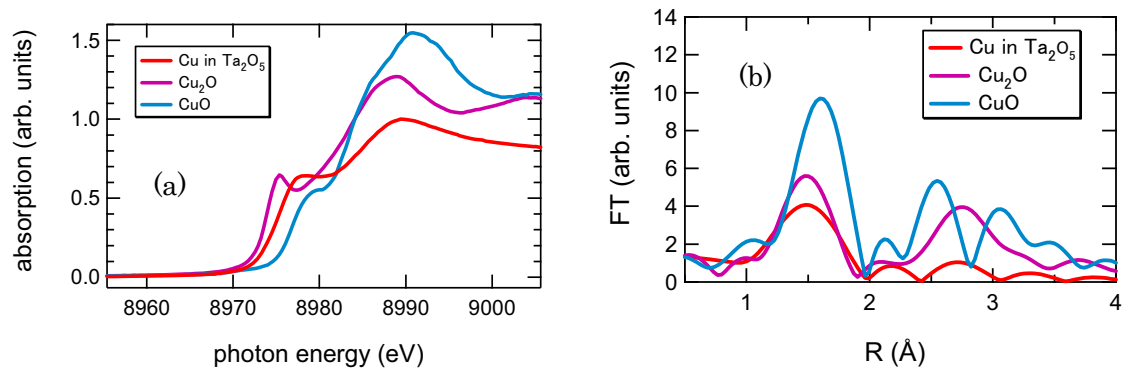


Fig.1 Ta₂O₅ 固体電解質中に拡散した Cu の Cu-K 吸収端 XANES スペクトル(a)と Cu-K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換(b)

今後の課題：

X 線吸収分光法を用いることにより、熱拡散により固体電解質中に拡散した Cu のイオン化状態および結合状態を観測可能であることが確認された。今後、電解拡散により拡散した Cu の状態や、フィラメント形成時の Cu などの状態を明らかにすることにより、スイッチング特性、オンオフ状態保持特性改善に向けた情報を抽出する計画である。